

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 590 660 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93115794.5**

51 Int. Cl.⁵: **C09K 3/10, C08L 101/00,
C08L 33/06**

22 Anmeldetag: **30.09.93**

30 Priorität: **01.10.92 DE 4233077**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.94 Patentblatt 94/14

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Hanns-Seidel-Platz 4
D-81737 München(DE)

72 Erfinder: **Sommer, Oswin, Dr.**
Karl-Gros-Strasse 29
D-84489 Burghausen(DE)
Erfinder: **Dubois, Michel**
71 Avenue Kellermann
F-Soisy Sous Montmorency(FR)
Erfinder: **Dorsch, Norman**
Fuchshausen 148
D-84489 Burghausen(DE)
Erfinder: **Strasser, Alois**
Jägerweg 1
D-84489 Burghausen(DE)

54 **Dichtungsmassen auf der Grundlage von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomeren.**

57 Die Dichtungsmassen auf der Grundlage von Dispersionen von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomeren umfassen die Komponenten

- a) Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren,
- b) 0,1 bis 5 Gew.-% verzweigte Organopolysiloxane, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dichtungsmassen,
- c) Dispergiermittel,
- d) Füllstoff und
- e) Wasser.

EP 0 590 660 A1

Die Erfindung betrifft Dichtungsmassen auf der Grundlage von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomeren und ein Verfahren zu deren Herstellung.

In EP-A-220 841 sind Dichtungsmassen auf der Grundlage von Acrylat-Copolymer-Dispersionen beschrieben, welche durch einen Gehalt an Organoaminosilanen zusammen mit hochdispersen Kieselsäuren eine verbesserte Eigenhaftung, Wasserfestigkeit und Lagerbeständigkeit aufweisen.

Die bekannten Fugendichtungsmassen, die als Bindemittel Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren in Form wäßriger Dispersionen enthalten, weisen den gravierenden Nachteil auf, daß ihr Abbindevermögen bei tiefen Temperaturen extrem langsam ist. Bei Temperaturen um den 0 °C-Punkt stellt man ein verzögertes Vulkanisationsverhalten fest, das sich über viele Stunden erstreckt. Bei Minusgraden kann es oft tagelang dauern, bis die Pasten zu einem Zustand vernetzen, der der Matrix so viel innere Festigkeit gibt, daß diese auch beansprucht werden kann. Diese Produkteigenschaft schränkt für viele Praxisanwendungen den Einsatz dieser Stoffklasse ein. Gerade in Gegenden, wo längere Zeiten tiefe Temperaturen vorherrschen, sind diese Dichtungsmassen einem erhöhten Risiko ausgesetzt. Sind die Dichtungsmassen noch nicht genügend abgebunden und setzt zwischenzeitlich bei Außenapplikationen Regen ein, so können diese Produkte vom Regen ausgewaschen werden, d.h. die Dichtungsmasse löst sich auf, Bindemittel und alle übrigen Stoffingredienzien werden ausgetragen.

Bei tiefen Temperaturen ist die Verdunstung des Wassers stark herabgesetzt. Ist die relative Luftfeuchtigkeit der Umgebung noch dazu verhältnismäßig hoch, so wird darüber hinaus die Vernetzungsgeschwindigkeit um ein weiteres verzögert.

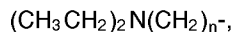
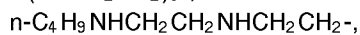
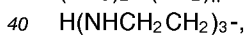
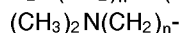
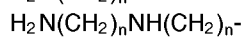
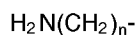
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Dichtungsmassen auf der Grundlage von Dispersionen von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomeren bereitzustellen, welche insbesondere bei tiefen Temperaturen schnell abbinden, früh regenfest sind und auf dem Untergrund fest haften.

Die Erfindung betrifft Dichtungsmassen auf der Grundlage von Dispersionen von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomeren umfassend die Komponenten

- a) Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren,
- b) 0,1 bis 5 Gew.-% verzweigte Organopolysiloxane, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dichtungsmassen,
- c) Dispergiermittel,
- d) Füllstoff und
- e) Wasser.

Der Zusatz an verzweigten Organopolysiloxanen (b) bewirkt, daß die Dispersionen schneller abbinden, d.h. daß die Dichtungsmassen schon nach kurzer Zeit eine in sich geschlossene plastische Oberfläche ausbilden, die mechanisch belastet werden kann und eine hohe Frühregenfestigkeit besitzt.

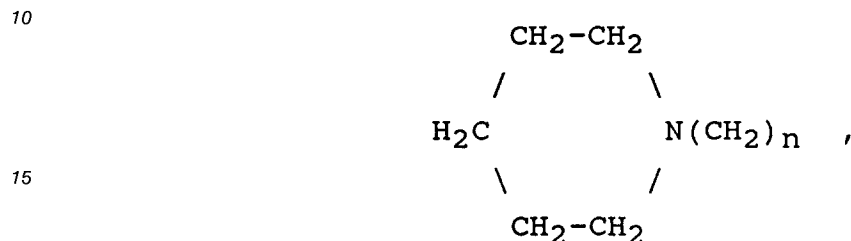
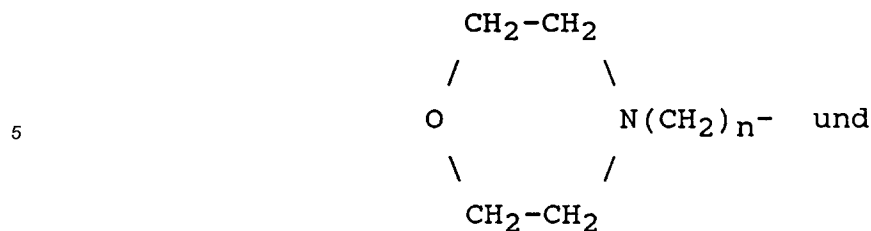
Bevorzugte Organopolysiloxane (b) besitzen neben SiC gebundenen Kohlenwasserstoffresten funktionelle Gruppen, beispielsweise C₁-C₆-Alkoxygruppen, geradkettige oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Aminoalkylgruppen, wie



45

50

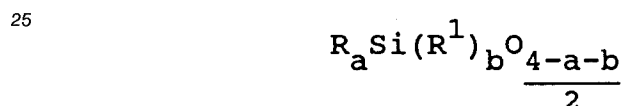
55



20 wobei n Werte von 1 bis 12, insbesondere von 2 bis 4, aufweist.

Die Haftung der erfindungsgemäßen Dichtungsmassen, insbesondere auf saugenden porösen Untergründen, ist besonders gut, wenn die Organopolysiloxane (b) aminofunktionelle Gruppen aufweisen.

Organopolysiloxane (b) der allgemeinen Formel (I),



30 in der R gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte über SiC gebundene C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, R¹ gleiche oder verschiedene C₁-C₆-Alkoxygruppen oder Aminoalkylgruppen, a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 bis 1,5, und b 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,2 bis 2,0, bedeutet, sind besonders bevorzugt.

Vorzugsweise enthalten die Reste R höchstens 12 Kohlenstoffatome je Rest. Beispiele für Reste R sind
 35 Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Cyanalkylreste, wie der β-Cyanethylrest, und halogenierte Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und
 45 p-Chlorphenylrest.

Wegen der leichteren Zugänglichkeit sind vorzugsweise mindestens 50 % der Reste R, insbesondere mindestens 80 % der Reste R, Methylreste.

Beispiele für C₁-C₆-Alkoxygruppen sind die Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, iso-Butoxy-, sec.-Butoxy-, tert.-Butoxygruppe; Pentyloxygruppen, wie die n-Pentyloxygruppe und Hexyloxygruppen, wie die n-Hexyloxygruppe. Die Methoxy- und Ethoxygruppen sind besonders bevorzugt.

Bevorzugte Aminoalkylgruppen sind die vorgenannten Beispiele für Aminoalkylgruppen.

In der allgemeinen Formel I bedeutet a vorzugsweise durchschnittlich 0,9 bis 1,1 und b vorzugsweise 0,8 bis 1,4, insbesondere 1,0 bis 1,2.

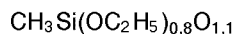
Es kann ein Organopolysiloxan (b), vorzugsweise eines der vorstehenden Formel eingesetzt werden; es
 55 können auch mehrere Organopolysiloxane eingesetzt werden.

Insbesondere bevorzugt sind Organopolysiloxane (b) der allgemeinen Formel (I), bei denen R¹ teilweise C₁-C₆-Alkoxygruppen und teilweise Aminoalkylgruppen, insbesondere im Verhältnis 1:10 bis 10:1, bedeutet. Bei der Verwendung derartiger Organopolysiloxane (b) erhält man Dichtungsmassen, die besonders schnell

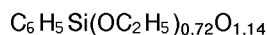
abbinden und eine besonders gute Eigenhaftung, insbesondere auf porösen alkalischen oder metallischen Untergründen, aufweisen.

Derartige Organopolysiloxane (b) können durch Zusammenkondensieren von alkoxygruppen- und aminoalkylgruppenhaltigen Silanen oder Siloxanen hergestellt werden.

5 Bevorzugte Beispiele für Organopolysiloxane (b) der allgemeinen Formel I sind solche, die durch Umsetzung von Methyltrichlorsilan oder Phenyltrichlorsilan mit Ethanol in Wasser erhältlich sind, z.B. solche der Summenformel



10 oder



15 oder durch Reaktion dieser Umsetzungsprodukte mit einem aminofunktionellen Silan, das beispielsweise die vorstehend genannten Aminoalkylgruppen aufweist, vorzugsweise Aminopropyltriethoxysilan, Aminoethyltrimethoxysilan oder Aminopropyltrimethoxysilan.

Vorzugsweise haben die Organopolysiloxane (b) und damit auch die Organopolysiloxane der Formel (I) eine Viskosität von 10 bis 2000 mm²/s bei 25 °C, insbesondere 15 bis 200 mm²/s bei 25 °C.

20 Wenn die Dichtungsmassen weniger als 0,1 Gew.-% verzweigte Organopolysiloxane, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dichtungsmassen, enthalten, ist die Wirkung gering. Wenn die Dichtungsmassen mehr als 5 Gew.-% verzweigte Organopolysiloxane enthalten, beginnen die Dichtungsmassen vorzeitig bei der Lagerung zu vernetzen. Vorzugsweise enthalten die Dichtungsmassen 0,3 bis 1,5 Gew.-% verzweigte Organopolysiloxane, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dichtungsmassen.

25 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren (a) umfassen alle Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren, die als Bindemittel für in Form von Dispersionen eingesetzte Dichtungsmassen geeignet sind, insbesondere die mit dem Sammelbegriff Acrylat bezeichneten Bindemittel.

30 Beispiele geeigneter Polymerisate sind Homo- oder Copolymerisate von α,β -ungesättigten Monocarbonsäuren mit einer Kohlenstoffkette zwischen 3 und 10 Kohlenstoffatomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Croton- und Isocrotonsäure und deren Ester mit primären oder sekundären Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen; von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Malein-, Fumar- und Itakonsäure und deren Mono- und Diester mit primären oder sekundären Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen; von den Amidinen der vorstehenden Carbonsäuren; von Vinylestern mit 2 bis 12 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren; von stickstoffhaltigen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbammat, N-Methylolalkylether, Mannichbasen oder N-Methylol-ester von N-Methylol(meth)acrylamid bzw. N-Methylolallylcarbammat; von Carbonylgruppen aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Diacetonacryl- und -Methacrylamid, Acrolein, Formylstyrol, Diacetonacrylat, Acetonacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat oder -acetylacetat und Vinylalkylketonen, beispielsweise Vinylmethylketon, Vinylethylketon und Vinylisobutylketon.

Bevorzugte Acrylsäureester enthalten 4 bis 8 Kohlenstoffatome im Alkoholrest.

35 Beispiele für primäre oder sekundäre Alkohole mit 1 bis 12 C-Atomen, die mit α,β -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren verestert sein können, sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Decanol und Laurylalkohol.

45 Bevorzugte Vinylester sind Vinylbutyrat, Vinyldecanoat, Vinylaurat und insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat.

Nur als Comonomere zusammen mit vorstehend genannten Monomeren geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere sind die Olefine, wie Ethylen, Propylen, Butylen und Butadien; Vinylhalogenide und Vinylidenhalogenide, wie beispielsweise Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylaromaten, wie Styrol.

Bei der Verwendung der nur als Comonomeren geeigneten ethylenisch ungesättigten Monomeren sollte deren Menge maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise maximal 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches der Komponente (a), betragen.

55 Bevorzugte Komponenten (a) sind Homo- oder Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Ester aus primären oder sekundären Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen mit gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Olefinen oder Vinylestern mit 2 bis 12 C-Atomen.

Die Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren (a) werden vorzugsweise durch Polymerisation der Monomeren in wäßriger Emulsion unter Verwendung der üblichen Dispergierhilfsmittel und der üblichen radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren nach den in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 19, Kap. 5.4, beschriebenen Monomerenzulaufverfahren oder Emulsionszulaufverfahren bei den üblichen Temperaturen hergestellt. Die durch Emulsionspolymerisation hergestellten Dispersionen der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren (a) enthalten vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, insbesondere 55 bis 70 Gew.-%, Polymerisate.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Dispergiermittel (c) sind an sich bekannt. Sie umfassen alle für die Herstellung von Dispersionen von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomeren geeigneten Dispergiermittel.

Beispiele für Dispergiermittel (c) sind Schutzkolloide, wie Polyvinylalkohol, der gegebenenfalls bis zu 40 Mol-% Acetylgruppen enthält, Gelatine und Cellulosederivate, wie wasserlösliche Methylcellulose, Ammonium- und Alkalimetallsalze von Polyacrylaten, Ammonium- und Alkalimetallpolyphosphate und oberflächenaktive Substanzen, wie Emulgatoren.

Als anionische Emulgatoren eignen sich besonders:

1. Alkylsulfate, besonders solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen und Alkylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 40 Ethylenoxid(EO)- bzw. Propylenoxid(PO)einheiten.
2. Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Tauride, Ester und Halbestere der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen; ggf. können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 EO-Einheiten ethoxyliert sein.
3. Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest.
4. Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders Alkyl- und Alkarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- bzw. Alkyletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis 40 EO-Einheiten.

Als nichtionische Emulgatoren eignen sich besonders:

5. Alkylpolyglycoether, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten von 8 bis 20 C-Atomen.
6. Alkylarylpolyglycoether, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.
7. Ethylenoxid/Propylenoxid(EO/PO)-Blockcopolymeren, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten.
8. Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen.
9. Naturstoffe und deren Derivate, wie Lecitin, Lanolin, Saponine, Cellulose; Cellulosealkylether und Carboxyalkylcellulosen, deren Alkylgruppen jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatome besitzen.
10. Polare Gruppen enthaltende lineare Organo(poly)siloxane, insbesondere solche mit Alkoxygruppen mit bis zu 24 C-Atomen und/oder bis zu 40 EO- und/oder PO-Gruppen.

Als kationische Emulgatoren eignen sich besonders:

11. Salze von primären, sekundären und tertiären Fettaminen mit 8 bis 24 C-Atomen mit Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäuren.
12. Quarternäre Alkylbenzylammoniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylgruppe 6 bis 24 C-Atome besitzt, insbesondere die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.
13. Alkylpyridinium-, Alkylimidazolium- und Alkylloxazoliumsalze, insbesondere solche, deren Alkylkette bis zu 18 C-Atome besitzt, speziell die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.

Die Dispergiermittel werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die fertige Dichtungsmasse, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Füllstoffe (d) umfassen alle für die Herstellung von Dichtungsmassen geeignete Füllstoffe. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m²/g, wie Quarzmehl, Kreide, Talkum, Dolomit, Kaolin, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Montmorillonite, wie Bentonite, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m²/g, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststoffasern. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen enthalten vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 45 bis 60 Gew.-%, an Füllstoffen (d).

Außer den vorstehend genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen auch weitere in Dichtungsmassen übliche Zusätze, wie Pigmente, Verdickungsmittel, Insektizide, Fungizide, 5 Entschäumer und Lichtschutzmittel, enthalten.

Beispiele für geeignete Pigmente sind Titandioxid und Eisenoxid, die beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen enthalten sein können.

Beispiele für geeignete Weichmacher sind Ester der Phthalsäure oder Adipinsäure, niedermolekulare Polyisobutane und Polyalkylphenylether, die beispielsweise in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% in den 10 erfindungsgemäßen Dichtungsmassen enthalten sein können.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dichtungsmassen werden vorzugsweise die Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren (a) unmittelbar nach der Herstellung mit den verzweigten Organopolysiloxanen (b) versetzt. Die Polymerisate (a) werden vorzugsweise als Dispersion eingesetzt. Die Komponenten Dispergiermittel (c), Füllstoff (d), Wasser (e) und gegebenenfalls Zusätze können in beliebiger Reihenfolge 15 zugemischt werden. Das Mischen erfolgt in handelsüblichen Mischvorrichtungen, beispielweise in einem Vakuumplaneten-Mischer.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen können für den Innen- und Außeneinsatz, beispielsweise auf Holz, Metallen, insbesondere jedoch auf Ziegelmauern, Beton, mit Mörtel auf Grundlage von Kalk und Sand verputztem Mauerwerk, Natursteinen und anderen Baustoffen, verwendet werden. Die Anwendung kann auf 20 beliebige Weise erfolgen, vorzugsweise durch Spritzen.

Beispiele

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25 °C. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der 25 umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur (RT), also bei etwa 20 °C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Des weiteren beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

30 Aminzahl = Anzahl der ml 1-n-HCl, die zum Neutralisieren von 1 g Substanz erforderlich sind

Herstellung der verzweigten Organopolysiloxane mit funktionellen Gruppen

35 64,0 Gew.-Teile Teilhydrolysat von Methyltriethoxysilan mit einem Molverhältnis Methylgruppen/Ethoxygruppen = 55/45 und einer Viskosität von 24,5 mm²/sec bei 25 °C

27,0 Gew.-Teile Aminopropyltriethoxysilan

9,0 Gew.-Teile Ethanol

0,05 Gew.-Teile ethanolische KOH

40 wurden 3 Stunden am Rückfluß bei 85 °C verkocht. Anschließend wurde mit Salzsäure neutralisiert, das entstehende Salz abfiltriert und der Alkohol abdestilliert.

Der Rückstand hatte eine Viskosität, die zwischen 20 und 40 mm²/s lag, die Aminzahl lag knapp über 1.

Beispiel 1

45 Zu einer handelsüblichen weichmacherfreien Acrylatcopolymerdispersion auf Basis von 90 % 2-Ethylhexylacrylat mit einem Festgehalt von 60 Gew.-% und einer Viskosität von 5000 mPa.s (gemessen nach Brookfield bei 20 U/min und 23 °C) und einem pH-Wert von 5 (Vinnapas[®]-Dispersion AF 75 von Wacker-Chemie GmbH, München), die man in einem Vakuumplaneten-Mischer vorlegte, setzte man nachstehende Materialien zu. Die Herstellung der Dichtungsmasse erfolgte in einem Vakuumplaneten- 50 Mischer. Nach Homogenisierung der Mischung wurde bei evakuiertem Gerät noch etwa 10 - 20 Minuten weitergemischt, um sicher zu gehen, daß die Dichtungsmasse frei von Lufteinschlüssen war.

Es wurde eine Fugendichtungsmasse nach folgender Rezeptur hergestellt:

Material	Prozent
Vinnapas ^R -Dispersion AF 75	40,50
Dispergiermittel (Netzmittel) (auf Basis Natriumpolyphosphat)	0,25
Konservierungsmittel	0,10
Ammoniak	0,10
Titandioxid	2,30
Calciumcarbonat (Kreide)	49,00
Polypropylenglykolalkylphenylether	7,00
verzweigtes Organopolysiloxan mit aminofunktionellen Gruppen	0,75
	<u>100,00</u>

Vergleichsbeispiel

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde kein verzweigtes Organopolysiloxan zugesetzt. Die 0,75 Gew.-% wurden der Kreide zugeschlagen.

Material	Prozent
Vinnapas-Dispersion AF 75	40,50
Dispergiermittel (Netzmittel) (auf Basis Natriumpolyphosphat)	0,25
Konservierungsmittel	0,10
Ammoniak	0,10
Titandioxid	2,30
Calciumcarbonat (Kreide)	49,75
Polypropylenglykolalkylphenylether	7,00
	<u>100,00</u>

Prüfung der Eigenhaftung

Mit Hilfe des Raupentests wurde die Haftverbesserung der Dichtungsmasse bestimmt. Auf ausgewählte Untergründe, Aluminium, Glas und Betonoberflächen, wurden die Massen in Form von Dichtungsmassenträgen aufgebracht. Nach vollständiger Aushärtung (Lagerung bei Normaltemperatur 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit) wurde versucht, die Massen vom Untergrund abzuziehen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beurteilung

- + Gute Haftung, Kohäsionsriß (Der Dichtstoff reißt in sich)
- Schlechte Haftung (Adhäsionsriß)
- ∅ Teilhaftung, Zonenhaftung

Tabelle I

	Beispiel 1	Vergleichsversuch
Aluminium	+	-
Glas	+	∅
Beton	+	-

Prüfung der Frühregenfestigkeit bei RT

Die Acrylatmassen wurden in U-Schienen so eingebracht, daß die Oberfläche 50 cm² betrug, bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit 1 Stunde gelagert und zu vorgegebenen Zeiten dem Wasserstrahl ausgesetzt. Die Berechnungszeit betrug jeweils 15 Minuten. Die Wassermenge betrug 300 l/min und der Aufschlagwinkel des Wassers wurde auf 45° eingestellt. In der Tabelle II ist der Masseverlust, bezogen auf die Masse vor der Berechnung, angegeben.

Tabelle II

Trocknungszeit bei 25°C	10 min	30 min	60 min	90 min	4 Stunden
Beispiel 1	< 8 %	< 2 %	-	-	-
Vergleichsversuch	> 70 %	> 65 %	> 40 %	> 40 %	> 40 %
(Angaben in Gewichtsprozent)					

Prüfung der Frühregenfestigkeit bei niedriger Temperatur (Temp. = +5°C)

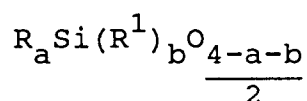
Die Acrylatmassen wurden erneut in U-Schienen eingebracht und im Kühlschrank bei +5 °C gelagert. Nach vorgegebenen Zeitintervallen wurden Proben entnommen und wie vorstehend berechnet. Die Berechnungszeit betrug ebenfalls 15 Minuten. Die Ergebnisse sind in Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Trocknungszeit bei 25°C	12 Stunden	24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden	96 Stunden
Beispiel 1	> 50 %	12 %	-	-	-
Vergleichsversuch	100 %	100 %	100 %	95 %	88 %
(Angaben in Gewichtsprozent)					

Patentansprüche

1. Dichtungsmassen auf der Grundlage von Dispersionen von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomeren umfassend die Komponenten
 - a) Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren,
 - b) 0,1 bis 5 Gew.-% verzweigte Organopolysiloxane, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dichtungsmassen,
 - c) Dispergiermittel,
 - d) Füllstoff und
 - e) Wasser.
2. Dichtungsmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Organopolysiloxane (b) der allgemeinen Formel (I),



in der R gleiche oder verschiedene einwertige gegebenenfalls substituierte über SiC gebundene C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, R¹ gleiche oder verschiedene C₁-C₆-Alkoxygruppen oder Aminoalkylgruppen, a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 bis 1,5, und b 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,2 bis 2,0, bedeutet, eingesetzt werden.

3. Dichtungsmassen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ teilweise C₁-C₆-Alkoxygruppen und teilweise Aminoalkylgruppen bedeutet.
- 5 4. Dichtungsmassen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ein Homo- oder Copolymerisat von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Ester aus primären oder sekundären Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen mit gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren ist.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung der Dichtungsmassen gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomeren (a) unmittelbar nach der Herstellung mit den verzweigten Organopolysiloxanen (b) versetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 93115794.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.')
X	EP - A - 0 343 436 (GENERAL ELECTRIC) * Anspruch 1 *	1	C 09 K 3/10 C 08 L 101/00 C 08 L 33/06
A	WO - A - 90/12 065 (BASF) * Ansprüche *	1	
A	EP - A - 0 029 947 (BAYER) * Ansprüche *	1	
A	US - A - 4 496 696 (KURITA) * Ansprüche *	1	
D, A	EP - A - 0 220 841 (BEECHAM) * Ansprüche *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.')
			C 09 K C 08 L
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	09-12-1993	MARCHART	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			